

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-168431

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

---

(51)Int.Cl. G09K 3/14  
B24B 37/00  
C09C 1/68  
H01L 21/304

---

(21)Application number : 09-315093

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH  
CORP <IBM>

(22)Date of filing : 17.11.1997

(72)Inventor : RONAY MARIA

(30)Priority

Priority number : 96 33278  
97 789229Priority date : 09.12.1996  
24.01.1997Priority country : US  
US

---

(54) POLISHING STEP AND SLURRY FOR FLATTENING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polishing slurry which can polish projected parts (flat parts) at a greatly higher rate than concave parts (dents) and thus enables a remarkably high flatness to be obtd. by incorporating abrasive particles and a polyelectrolyte into the same.

SOLUTION: This water-base polishing slurry, exhibiting normal stress effects, contains abrasive particles having particle sizes of about 30-200nm and selected from among alumina, ceria, silica, and zirconia and about 5-50wt.% (based on the abrasive) polyelectrolyte or polyampholyte having a mol.wt. of 500-10,000 and acidic or basic groups having an ionic charge different from the charge relating to the abrasive particles. Polyethyleneimine, polyacrylic acid, polymethacrylic acid, and polymaleic acid are pref. polyelectrolytes. A surface to be polished is flattened by supplying the slurry onto the surface and bringing the surface into contact with a polishing pad (pref. a rigid one).

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3130279

[Date of registration] 17.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-168431

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 D 5 5 0 Z
B 2 4 B 37/00		B 2 4 B 37/00	H
C 0 9 C 1/68		C 0 9 C 1/68	
H 0 1 L 21/304	3 2 1	H 0 1 L 21/304	3 2 1 P
審査請求 未請求 請求項の数39 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-315093

(22) 出願日 平成9年(1997)11月17日

(31) 優先権主張番号 60/033278

(32) 優先日 1996年12月9日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(31) 優先権主張番号 08/789229

(32) 優先日 1997年1月24日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー  
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MACHINES CORPO  
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 マリア・ローネイ

アメリカ合衆国10510 ニューヨーク州ブ  
ライアークリフ・マナー スカーバラ・ロ  
ード 629

(74) 代理人 弁理士 坂口 博 (外1名)

(54) 【発明の名称】 平坦化のための研磨工程およびスラリ

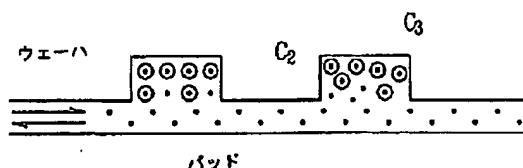
(57) 【要約】

【課題】 マイクロエレクトロニクス産業において、従来より著しく高度の平坦化を達成する。

【解決手段】 研磨剤粒子を含有し、垂直応力効果を示すスラリを用いて研磨する。スラリは非研磨粒子も含有し、凹部での研磨速度が低下するのに対し、凸部では研磨剤粒子が研磨速度を高く維持する。

【効果】 これにより平坦化が改善される。

- ◎ ポリイオンをコーティングした研磨剤粒子  
・ コーティングしない研磨剤粒子



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】研磨剤粒子を含有し、垂直応力効果を示すことを特徴とする研磨用スラリー。

【請求項2】さらに、上記研磨剤粒子に関連する電荷とは異なるイオン性の電荷を有する高分子電解質を含有し、上記高分子電解質の濃度が上記研磨剤粒子に対して約5ないし約50重量%であることを特徴とする、請求項1に記載のスラリー。

【請求項3】上記高分子電解質が、酸性基を有することを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項4】上記高分子電解質が、塩基性基を有することを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項5】上記高分子電解質が、高分子両性電解質であることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項6】上記高分子電解質の分子量が、約500ないし約10,000であることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項7】上記高分子電解質が、ポリエチレンイミンであることを特徴とする、請求項6に記載のスラリー。

【請求項8】上記高分子電解質が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、およびポリマレイン酸からなるグループから選択されたものであることを特徴とする、請求項6に記載のスラリー。

【請求項9】上記研磨剤粒子の一部が、上記高分子電解質を吸収する能力を強化するための前処理が行われていることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項10】上記研磨剤粒子の一部が、上記高分子電解質を吸収する能力を強化するのに十分な量の酸化剤により前処理が行われていることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項11】上記酸化剤が硝酸第二鉄であることを特徴とする、請求項10に記載のスラリー。

【請求項12】さらに、水に不溶性の重合体粒子を含有することを特徴とする、請求項1に記載のスラリー。

【請求項13】さらに、界面活性剤ミセルを含有することを特徴とする、請求項1に記載のスラリー。

【請求項14】上記研磨剤粒子の粒径が約30ないし約200nmであることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項15】上記研磨剤粒子の粒径が約75ないし約100nmであることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項16】上記研磨剤粒子が、アルミナ、セリア、シリカ、およびジルコニアからなるグループから選択されたものであることを特徴とする、請求項1に記載のスラリー。

【請求項17】水性スラリーであることを特徴とする、請求項1に記載のスラリー。

【請求項18】さらに、複数の原子価を持つ希土類イオンまたはそのコロイド状水酸化物の懸濁液を含有するこ

とを特徴とする、請求項1に記載のスラリー。

【請求項19】上記研磨剤粒子が、アルミナ、セリア、シリカ、およびジルコニアからなるグループから選択されたものであることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項20】水性スラリーであることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項21】非水性スラリーであることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

10 【請求項22】上記高分子電解質が、研磨用碎片を分散させることができることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項23】上記高分子電解質の分子量が、約500ないし約10,000であることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項24】上記高分子電解質が陽イオン性であり、分子量が約1,000ないし約5,000であることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

20 【請求項25】上記高分子電解質が陽イオン性であり、分子量が約2,000であることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項26】さらに、複数の原子価を持つ希土類イオンまたはそのコロイド状水酸化物の懸濁液を含有することを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項27】上記高分子電解質分子量が約1,000ないし約5,000であり、陰イオン性であることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

【請求項28】上記濃度が15ないし約25%であることを特徴とする、請求項2に記載のスラリー。

30 【請求項29】研磨剤粒子と、上記研磨剤粒子に関連する電荷とは異なるイオン性の電荷を有する高分子電解質を含有し、上記高分子電解質の濃度が上記研磨剤粒子に対して約5ないし約50重量%であることを特徴とする、研磨用組成物。

【請求項30】上記粒子を含有するスラリーに上記高分子電解質を添加し、これにより上記研磨剤粒子の一部をその場でコーティングする工程を含む、請求項2のスラリーを調製する方法。

40 【請求項31】上記研磨剤粒子の一部をブレイクした後、ブレイクした研磨剤粒子を、上記研磨剤粒子の残部のスラリーと混合する工程を含む、請求項2のスラリーを調製する方法。

【請求項32】上記研磨剤粒子の一部を、スラリーからの高分子電解質を吸収しやすくするための前処理を行う工程を含む、請求項2のスラリーを調製する方法。

【請求項33】表面を研磨する方法において、上記表面上に、研磨剤粒子を含有し、垂直応力効果を示すスラリーを供給し、上記表面を研磨パッドと接触させることによって平坦化することを特徴とする方法。

50 【請求項34】上記研磨パッドが、剛性の研磨パッドで

あることを特徴とする、請求項33に記載の方法。

【請求項35】表面を研磨する方法において、上記表面上に、研磨剤粒子と、上記研磨剤粒子に関連する電荷とは異なるイオン性の電荷を有する高分子電解質を含有し、上記高分子電解質の濃度が上記研磨剤粒子に対して約5ないし約50重量%であるスラリーを供給し、上記表面を研磨パッドと接触させることによって平坦化することを特徴とする方法。

【請求項36】上記研磨パッドが、剛性の研磨パッドであることを特徴とする、請求項35に記載の方法。

【請求項37】上記高分子電解質が、さらに研磨用碎片を分散し、これにより上記碎片によるかき傷を減少させることを特徴とする、請求項35に記載の方法。

【請求項38】上記表面が、微細電子回路用ウエハであることを特徴とする、請求項35に記載の方法。

【請求項39】上記表面が、鏡またはレンズであることを特徴とする、請求項35に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスラリー組成物に関するものである。このスラリー組成物は、研磨、特にマイクロエレクトロニクス産業における表面の平坦化に有用である。本発明はまた、鏡およびレンズの凸面および凹面など、フィーチャの大きさに対して曲率半径の大きい、または研磨される表面の変動を有する、平坦化されていない表面の研磨にきわめて有用である。本発明によれば、従来可能であったものより著しく高度の平坦化が達成される。本発明はまた、スクラッチを生じることなく、硬度の高い研磨パッドの使用を可能にする。

【0002】

【従来の技術】歴史的には、研磨の目的はスクラッチがなければ平坦な表面からスクラッチを除去することにある。鋭いピークにおける研磨速度は、ピークに応力が集中するため、凹部における研磨速度より高い。このために自動的にピークが除去されることになる。

【0003】上記に反して、マイクロエレクトロニクス産業における研磨の目的は、スクラッチのない表面を平坦化することにある。表面の形状は、大規模で考えた場合、ほとんどの付着工程のコンフォーマルな本質によって、広い谷に隣接した広い平坦部を有することが多い。広い平坦部には応力が著しく集中することがないので、広い谷より速く研磨されない。したがって、平坦化を達成するには不十分であり、最初の表面形状（段差）は、限られた範囲しか平坦化されない。

【0004】フィーチャの幅が広がるほど、平坦化は困難になる。軟質のパッドは硬質のパッドよりコンフォーマルであるため、軟質のパッドを使用したのでは平坦化の可能性はほとんどない。硬質（剛性）のパッドは、平坦化の見地からは軟質のパッドよりは好ましいが、コンフォーマル度は減少してもなくなることはないので、

依然問題はなくならない。さらに、硬質のパッドは、研磨材または研磨用碎片によりスクラッチを起こさせ、これらのスクラッチがさらに欠点の原因となるため、許容できない。

【0005】平坦化の必要条件はSiO<sub>2</sub>の浅いトレンチによる分離（STI）アプリケーションでもっとも厳しい。これは、このフィーチャが基本であり、これに続く各層がこの表面形状の非平坦性を複製するためである。真に平坦化する研磨法がないため、現在では谷の部分を平坦部の高さまで上げる「ダミー構造」または「研磨ストップ」を付着させることによりこの問題を解決している。このためには、余分な設計努力、余分なパターン形成、余分な付着、反応性イオン・エッチング、および研磨工程を必要とする。これらの高価な付帯的工程の数は6工程に及ぶが、もし元の研磨工程による平坦化が十分であれば、1工程で十分となるであろう。

【0006】酸化物の平坦化に関しては、酸化物の研磨は金属の研磨より平坦化度が低いという事実を認識することが重要である。レベル間の誘電体については、酸化物の初期厚さを増大させれば、増大した量を除去することによって平坦化が改善されるため、この問題は少なくなる。この方法により平坦化の費用は増大するが、平坦化の程度は依然として大規模集積回路には十分に良好であるとはいえない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、凸部（平坦部）における研磨速度が凹部（谷）より著しく速く、したがって従来可能であったものより平坦化度が著しく大きい平坦化の方法を提供することにある。本発明はまた、スクラッチの原因となる研磨用破碎をコーティングすることにより、スクラッチを生じることなくこれまでより硬いパッドを使用することができる。

【0008】

【課題を解決するための手段】さらに詳細には、本発明は研磨剤粒子を含有し、垂直応力効果を有する研磨用スラリーに関するものである。本発明のスラリー組成物は、懸濁した粒子の一部として、研磨作用および垂直応力効果が減少した粒子、たとえばパターン上のくぼみに侵入して、その部分の研磨速度を減少させる粒子を含有する。これは、研磨剤粒子および高分子電解質を含有するスラリーにより達成される。高分子電解質は研磨剤粒子の一部に吸着し、くぼみにおける研磨速度を減少させる垂直応力効果を示す。高分子電解質の濃度は、研磨剤粒子の重量に対して約5ないし50%である。

【0009】代替実施例によれば、研磨用スラリーは研磨剤粒子と水に不溶性の高分子の粒子を含有する。さらに他の実施例は、研磨剤粒子と界面活性剤のミセルを含有する研磨用スラリーに関するものである。

【0010】本発明はまた、表面の平坦化に関するものである。この方法は、平坦化すべき表面上に上述のスラ

リを供給することを含む。次に表面を研磨パッド、好ましくはブラテンおよびキャリアの回転速度を高くすることにより、スラリのせん断速度を高めるじん性の高い研磨パッドに接触させることにより平坦化させる。

【0011】本発明はまた、鏡およびレンズの凸面および凹面など、フィーチャの大きさ、すなわち、研磨される表面の変動に対して曲率半径の大きい、平坦化されていない表面の研磨に使用することができる。重合体粒子がくぼみに侵入する（さらにその部分の研磨速度を減少させ、顕微鏡規模での平坦化を行う）垂直応力効果の成分を利用することに加えて、垂直応力効果の他の点、すなわち高分子の粒子は、研磨されている表面の中央に向かって横方向に移行する傾向があることを、たとえば湾曲を減少させるなどの、表面の巨視的な形状形成にも利用することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明によれば、研磨剤粒子を含有し、垂直応力効果を示す研磨用スラリーが提供される。ある種の非ニュートン重合体溶液および重合体流体の非線形弾性は、せん断の方向に垂直に生じる垂直応力差の発生を示す。この効果を説明するため、2枚の剛性の平行ディスク間のねじり流動により研磨する状態を近似させ、円筒状座標系、 $z$ 、 $\theta$ 、 $r$ （図1）を使用することができる。ここで、 $z=0$ におけるディスクの角速度は $\Omega_0$ 、 $z=d$ における他のディスクの角速度は $\Omega_d$ 、 $\Delta\Omega = \Omega_d - \Omega_0 = 0$ とする。

【0013】せん断速度 $X = r \Delta\Omega / d$ であり、 $r$ はディスクの中心からの半径方向の距離である。せん断応力 $T_{z,r} = T_{\theta,r} = 0$ 、 $T_{z,\theta} = \tau(X)$ である。ここで特に重要なことは、第1の垂直応力差、 $T_{z,z} - T_{r,r} = \sigma_1(X)$ である。

【0014】第1の垂直応力差により、流体が2枚の回転板の間を放射状に内側に向かって流れ、回転板を分離する傾向が生じる。上側のディスクに複数の穴をあけ、この穴に毛細管を通すと、流体が毛細管を上昇する。このことを図2に示す。せん断速度が高いほど、 $\sigma_1(X)$ が大きくなることに注目することが重要である。重合体溶液については、 $\sigma(X)$ は $\tau(X)$ より大きいことがあるが、ニュートン流体では $\sigma_1 = 0$ である。

【0015】従来の技術で使用された研磨用スラリーは、研磨剤粒子の水性懸濁液で、ニュートン流動を示す。すなわち第1の垂直応力が0である。しかし、このようなスラリーに本発明による、それ自体が溶液中で垂直応力効果を示し、研磨剤粒子に吸着する高分子電解質を添加することにより、非ニュートン流動を示すようになる。この高分子電解質は、研磨剤粒子にも同様の挙動を与える。高分子電解質は、重合体分子鎖と官能基を含有し、これらは電子の移動により、電荷の異なる表面に化学吸着する。研磨剤粒子の表面に高度に吸引されたポリイオ

ンは、ラングミュア型の吸着挙動を示し、重合体は「単分子層」による被覆が達成されるまで、研磨剤粒子の表面上に平滑に付着する。もちろん、ポリイオンは工作物（ウエーハ）の表面上にも単分子層の形状で吸着する。

【0016】本発明の発明者が重合体をコーティングした研磨剤粒子に関して認識した点には、下記のようなものがある。

1. これらの粒子による研磨作用は大幅に減少し、研磨速度が低下する。

2. 重合体をコーティングした研磨剤粒子は、重合体高分子として作用し、せん断の方向に垂直な凹部空間を上昇する（図2参照）。

【0017】一方、本発明の発明者がコーティングしない研磨剤粒子に関して認識した点には、下記のようなものがある。

1. 研磨速度はコーティングしない研磨剤粒子の容量濃度に依存する。

2. コーティングしない粒子は、せん断の方向に垂直な凹部空間を上昇しない。

【0018】これらの観察を平坦化の達成に利用するため、研磨剤懸濁液中の高分子電解質の量は、粒子の一部が高分子電解質でコーティングされ、粒子の他の部分がコーティングされないような量とする。さらに、コーティングされた研磨剤粒子とコーティングされない研磨剤粒子の両方を含有するスラリーに関して本発明の発明者が認識した点には、下記のようなものがある。

1. 垂直応力効果は、コーティングされた粒子とコーティングされない粒子を分離する。コーティングされた粒子はパターン凹部（谷）を上昇して蓄積するのに対して、コーティングされない粒子は、図3に示すように、スラリーの下部、すなわちパターンの凸部（平坦部）に残留する。図3では、1はコーティングされた粒子、2はコーティングされない粒子を示す。平坦化すべき表面は、研磨パッド上に上下反対に置かれる。

2. 重合体をコーティングした粒子はパターンの凹部に蓄積して、これらは研磨作用をほとんど行わないため、凹部における研磨速度は非常に遅い。

3. コーティングされない粒子はパターンの凸部、すなわち平坦部に蓄積して、これらは研磨作用が減少しないため、ここでは研磨速度は速い。

4. 凸部における研磨速度が速く、凹部（谷）における研磨速度が遅いことにより、図4に示すように平坦化が行われる。図4で、点線は研磨前の断面形状を表し、実線は研磨後の断面形状を表す。

【0019】また、本発明の好ましい態様によれば、研磨パッドは下記の性質を有するものでなければならない。

1. 研磨パッドは剛性を有し、パターン凹部の形状に完全に変形しないことが好ましい。これは、変形した場合、コーティングされた研磨剤粒子とコーティングされ

ない粒子を分離する余地がないためである。剛性が好ましいため、より硬いパッドの使用が必要となる。より硬いパッドは、研磨用碎片によるスクラッチを生じる傾向がある。この問題は、研磨材粒子の一部をコーティングし、研磨用碎片の分散剤としても機能する高分子電解質の使用により解決する。研磨用碎片を分散させると、スクラッチの発生が防止され、より硬いパッドを使用することができる。本発明による「より硬いパッド」とは、従来のスラリに対して平坦化比が3より大きいものをいう。ここで平坦化比とは、最初の段差の高さを最後の（研磨後の）段差の高さで割ったものをいう。したがって、本発明に使用するのに適した「より硬いパッド」は、本開示に注目すれば、必要以上に実験を行わなくても当業者は容易に決定することができる。

2. 研磨パッドは平坦で、突起のないことが好ましい。突起があると、コーティングされた粒子がそこに蓄積して、平坦化すべきウエーハ上のパターン凹部にあり粒子の数が減少する。

【0020】スラリは、研磨剤粒子と高分子電解質を含有することが好ましい。電解質は研磨剤粒子に付随するイオン性電荷と異なるイオン性電荷を有する。たとえば、研磨剤粒子に付随するイオン性電荷が陰イオン性（すなわち負）の場合は、高分子電解質は陽イオン性であり、研磨剤粒子に付随するイオン性電荷が陽イオン性の場合は、高分子電解質は陰イオン性である。研磨剤粒子に付随するイオン性電荷が中性の場合は、高分子電解質は陰イオン性でも陽イオン性でもよい。

【0021】高分子電解質とは、ポリイオンを含有し、多数のイオン化可能な基を有する高分子物質をいう。高分子電解質の電気的中性を保つため、ポリイオンの電荷は反対の電荷を有するイオン、代表的には $H^+$ または $Na^+$ などの低分子量のイオンで相殺されなければならない。ほとんどの帯電しない重合体と異なり、高分子電解質は、通常水などの極性溶媒に可溶である。水溶液中でのプロトン化平衡に関しては、高分子酸、高分子塩基として分類され、酸性基と塩基性基の両方が存在する場合は高分子両性物質と分類される。

【0022】高分子電解質は、スラリに垂直応力効果を与える。溶液中では、高分子電解質は垂直応力効果を示し、研磨剤粒子に吸着されると粒子に同様の挙動を与える。これは、垂直応力効果を示さない従来のスラリと異なる点である。

【0023】本発明によれば、平坦化を達成するためには、研磨剤懸濁液中の高分子電解質の量は、粒子の一部が高分子電解質でコーティングされ、粒子の他の部分がコーティングされないまま残存するような量とする。このためには、高分子電解質の量はスラリ中の研磨剤粒子の重量に対して約5ないし約50重量%、好ましくは約15ないし約30重量%、最も好ましくは約20重量%である。これらの比は、研磨剤粒子と高分子電解質の相

対的大きさにもある程度依存する。

【0024】ポリイオンを研磨剤粒子に結合させるイオン化可能な、またはアンカー作用を有する基には次のようなものがある。

1. たとえばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメチルメタクリル酸、ポリマレイン酸、飽和または不飽和のポリカルボン酸に存在するカルボキシル基などの酸性基。重合体に取り込まれたリン酸基またはスルホン酸基も、酸性官能基として機能する。

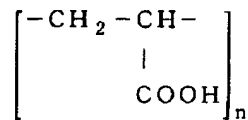
2. アミノ、アミド、イミド、ビニルピリジン、ピペリジン、およびピペラジン誘導体を有する重合体などの、窒素含有基を有する塩基性基。

【0025】ポリイオンが研磨剤粒子の表面への高い結合エネルギーを有するためには、ポリイオンが高い帯電エネルギーを有することが望ましい。電解質を添加すると、たとえばポリアクリル酸のような弱い高分子酸の強度を増大させ、したがって研磨剤粒子への吸着を増大させる。たとえば、図2参照。

【0026】高分子電解質が研磨剤表面への高い結合エネルギーを有するため、塩基性の性質を有する研磨剤をコーティングするには高分子酸を使用すべきである。たとえば、アルミナ研磨剤にはポリアクリル酸を使用する。一方、酸性の性質を有する研磨剤をコーティングするには高分子塩基を使用すべきである。たとえば、シリカ研磨剤にはポリエチレンイミンを使用する。ジルコニア、セリアなどの中性に近い性質を有する研磨剤は、酸性ポリイオン、塩基性ポリイオン、または高分子両性物質のいずれをコーティングしてもよい。

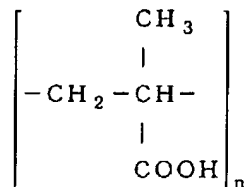
【0027】本発明に適したいくつかのイオン化可能な鎖状分子を示す。平坦化用スラリに使用されるいくつかのイオン化可能な鎖状分子の例ポリアクリル酸

【化1】



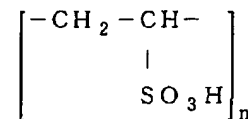
ポリメタクリル酸

【化2】



ポリビニルスルホン酸

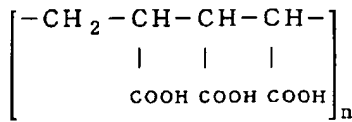
【化3】



9

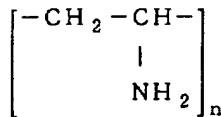
アクリル酸マレイン酸共重合体

【化4】



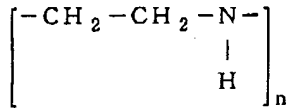
ポリビニルアミン

【化5】



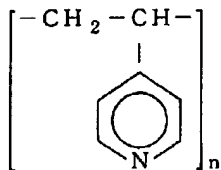
ポリエチレンイミン

【化6】



ポリ4-ビニルピリジン

【化7】



【0028】特に、高分子電解質添加剤では、高分子電解質の好ましい分子量範囲である500ないし10,000となるように、nすなわち単量体単位の繰り返し数は、5ないし200の範囲が好ましい。

【0029】マイクロエレクトロニクス産業で、ほとんどすべての酸化物による研磨には、pHがアルカリ性領域のコロイド状シリカスラリーを適用している。本発明によれば、平坦化ポリイオン添加剤は、アミノ、アミド、イミド、ビニルピリジン、ピペリジン、およびピペラジン誘導体を有する重合体などの、窒素含有基を有することが好ましい。最も好ましい添加剤は、分子量が約2,000のポリエチレンイミンである。平坦化スラリーのpHは9ないし11とすべきである。コロイド状シリカ研磨スラリーは、シリカ粒子と脱イオン水からなるため、平坦化用スラリーの調製は、水性シリカスラリーを所期の固形濃度になるように希釈し、必要量のポリエチレンイミン水溶液を添加し、使用前に少なくとも1時間攪拌して吸着平衡を確立することにより行う。これらの平坦化用スラリーとともに、穴または凹部パターンのない硬質研磨パッドを使用することが好ましい。

【0030】ZrO<sub>2</sub>およびCeO<sub>2</sub>研磨剤も、SiO<sub>2</sub>の研磨に使用することができる。これらの等電点は中性に近いので、酸性ポリイオンも塩基性ポリイオンもこれらに吸着され、したがってポリアクリル酸もポリエチレ

10

ンイミンもジルコニアおよびセリア・スラリーの平坦化添加剤として機能する。同様に有用なものは、ポリアミノ酸やポリアクリル酸アンモニウムなど、その構造中に窒素含有基およびカルボキシル基の両方を有する高分子電解質である。これらの添加剤の分子量は、500ないし10,000の範囲が好ましい。これらの平坦化用スラリーとともに、穴または凹部パターンのない硬質研磨パッドを使用することが好ましい。

【0031】金属の平坦化分野では、本発明の最も重要な適用分野はアルミニウムおよびアルミニウム合金の平坦化である。工程の例の詳細は、実施例の項で示す。

【0032】タングステンの平坦化の場合、通常スラリーはアルミナ研磨剤と硝酸第二鉄酸化剤を含有する。本発明によれば、ポリアクリル酸など、カルボキシル基を含有する高分子電解質を用いることが好ましい。ポリイオン添加剤は平坦化を改善し、このような研磨工程に見られるような酸化物のスクラッチを防止する。

【0033】銅の平坦化の場合、通常アルミナ・スラリーおよび酸性酸化剤を使用する。本発明によれば、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸など、カルボキシル基を含有する高分子電解質を用いることが好ましい。ポリイオン添加剤は平坦化を改善し、硬質のパッドによるスクラッチを防止する。

【0034】研磨剤粒子の一部をコーティングする高分子電解質の他に、スラリーは研磨用碎片を分散させる分散剤を含有し、これによりスクラッチの発生を防止し、より硬い研磨パッドの使用を可能にすることが好ましい。電荷密度が高い低分子量ポリイオンは研磨用碎片の分散剤として機能するため、適切な高分子電解質を選択すれば、これは両方の機能を行うことができる。特に、高分子電解質添加剤では、高分子電解質の分子量範囲が500ないし10,000、好ましくは約1,000ないし約5,000、最も好ましくは約2,000となるように、nすなわち単量体単位の繰り返し数は、5ないし200の範囲が好ましい。万一高分子電解質が分散剤として機能しない場合は、スラリーは非晶質ポリリン酸塩、アクリルアミド重合体、ポリマレイン酸塩、タンニン、リグニン、アルギン酸塩などの従来の分散剤を含有させることができる。

【0035】本出願の実施例に示すように、従来の研磨剤粒子と複数の原子価を持つ(dual-valent)希土類イオン、または希土類イオンの原子価がこれより高い希土類イオンのコロイド状水酸化物の懸濁液を含有する研磨用スラリーとともに、使用する研磨剤粒子は、従来から使用されているものが含まれる。いくつかの適当な希土類の例は、Ce<sup>4+</sup>、Pr<sup>4+</sup>、Tb<sup>4+</sup>、またはCe(OH)<sub>3</sub>など、これらのコロイド状水酸化物の懸濁液である。複数の原子価を持つ希土類または希土類の水酸化物は、酸化触媒、およびスラリー中のOH<sup>-</sup>イオン源として機能する。

【0036】共出願の米国特許出願第08/756,361号(F1-996-106)明細書に開示されているような複数の原子価を持つ希土類が、研磨スラリの一部とすることができる。

【0037】適当な研磨剤粒子の例には、アルミナ、セリア、シリカ、およびジルコニアがある。研磨剤は通常、粒径が約30ないし約200nm、好ましくは約75ないし約100nmである。

【0038】高分子電解質を含有するスラリ組成物は、すでに研磨剤粒子を含有するスラリに高分子電解質を添加して調製することが好ましく、これにより、研磨剤粒子の一部が「その場で」コーティングされる。代替方法によれば、研磨剤粒子の一部をブリコートした後、コーティングされていない残りの研磨剤粒子を含有するスラリと混合する。さらに、研磨剤粒子の一部を前処理して、スラリからの高分子電解質を吸着しやすくすることが望ましい。たとえば、複数の原子価を持つ希土類元素のうち、高い原子価のものの塩、または硝酸第二鉄など、他の酸化剤がこの目的に適している。

【0039】代替実施例によれば、水に不溶性の重合体を、高分子電解質をコーティングした研磨剤粒子の代わりに、またはこれに加えて、非研磨粒子として使用することができる。適当な剛性有機重合体には、ポリスチレン、ブタジエンゴム、および水に分散する粉末ポリウレタンなどがある。これらの重合体は、形態が1μm未満の粉末粒子である。必要があれば、重合体粒子をラウリル硫酸ナトリウムなどの界面活性剤で処理して、親水性にしてもよい。

【0040】使用する場合、重合体粒子は通常、スラリ中の研磨剤粒子の重量に対して、約5ないし約50重量%、さらに代表的には約15ないし約30重量%、好ましくは約20重量%含有する。

【0041】さらに他の実施例では、界面活性剤のミセルを高分子電解質をコーティングした研磨剤粒子の代わりに非研磨粒子として使用することができる。臨界ミセル濃度(CMC)を超える濃度の界面活性剤分子またはイオンは、ミセルと称する凝集体に会合する。水溶液中のミセルにおける界面活性剤の配向は、親水性の分子またはイオンが水に露出するような向きである。ミセルは球形であることが多く、凝集数は20ないし100である。たとえばアルミナ・スラリに使用されるためには、ラウリル硫酸ナトリウム界面活性剤を、CMCを超える濃度、代表的には約0.1ないし約2重量%、好ましくは少なくとも約0.25重量%で使用する。もちろん、界面活性剤は必要に応じて、陽イオン性でも、陰イオン性でも、非イオン性でもよい。界面活性剤の濃度は、研磨剤の濃度に依存しない。

【0042】必要があれば、上記の2種類以上の非研磨粒子を混合して使用することもできる。

【0043】スラリは水性スラリが好ましいが、ポリシ

ロキサン流体、セタンに溶解したポリイソブチレンなどの非水ベースのスラリ、または水性スラリと非水性スラリの混合物も本発明に含まれる。

【0044】研磨および平坦化のパラメータは、本開示に注目すれば、必要以上に実験を行わなくても当業者は容易に決定することができる。たとえば、研磨パッドおよびウエーハの回転速度は、毎分約10ないし約150回転、圧力は約0.14ないし約0.7kgf/cm<sup>2</sup>(約2ないし約10psi)である。ウエーハの直径は100ないし300mmの範囲とすることができる。鏡またはレンズを研磨する場合は、最低限に近い速度を通常使用する。これは、非研磨粒子の増量および(または)低圧を使用することによって達成される。

【0045】

【実施例】下記の非制限の例は、本発明をさらに詳細に説明するためのものである。

【0046】比較例1

磁気攪拌装置を有する容器に、脱イオン水約4リットルを入れた後、粒径のピークが75nm、固形分が6重量%のコロイド状アルミナの水性スラリ約1リットルを入れる。(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>約21gを脱イオン水約1リットルに溶解して上記容器に加える。次に、スラリを少なくとも20分攪拌すると、アルミナ含有量1重量%のスラリ約6リットルが生成する。セリア塩は酸化剤として機能する。

【0047】研磨すべきウエーハは、100μm×100μmの寸法で、エッチング深さ0.8μmのワイヤ・ボンディング用パッドを有する。研磨前の表面の断面形状は、表面上に0.8μmの段差を示し、完全にコンフォーマルに付着していることを示す。これらは平坦化する必要のある段差である。

【0048】より硬いパッドを使用すると、アルミニウム皮膜を傷つける「黒い碎片」を生成するため、軟質ポリウレタン・パッド、ローデル・コーポレーション(Rodel Corporation)のポリテックス(Polytex<sup>TM</sup>)を使用する。他のメタライゼーション・レベルにスクラッチが生じると、収率が減少する。

【0049】A10.5重量%を含有する厚さ1.1μmのCu合金皮膜を、ウェステク(Westech)372研磨機を使用して、研磨パッドの上に研磨すべきウエーハを置き、0.42kgf/cm<sup>2</sup>(6psi)の下向き力と0.14kgf/cm<sup>2</sup>(2psi)の背圧を用いて研磨した。ブラテンの回転速度は毎分75回転、キャリアの回転速度は毎分50回転とした。スラリの流量は毎分200mlとした。

【0050】図5は、アルミニウム合金を除去した後のパッドの表面の断面形状を示す。パターン間の隅は丸められているが、段差の高さは同じく0.8μmで、平坦化は行われなかった。

【0051】例2



磁気攪拌装置を有する容器に、脱イオン水約3リットルを入れた後、粒径のピークが75 nm、固形分が6重量%のコロイド状アルミナの水性スラリー約1リットルを入れる。 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 約21gを脱イオン水約1リットルに溶解して上記容器に加え、少なくとも20分攪拌する。次に、65重量%の分子量2,000のポリアクリル酸溶液約20mlをスラリーに加え、ポリアクリル酸を計量したメスシリンダを脱イオン水1リットルで洗浄してスラリーに加える。このスラリーを少なくとも1時間攪拌し、吸着平衡に到達させる。

【0052】生成するスラリーは6リットルで、アルミナ1重量%と、ポリアクリル酸0.2重量%を含有する。セリア塩は酸化剤として機能するほかに、アルミナ研磨剤へのポリアクリル酸の吸着を促進させる。

【0053】平坦化には、比較例1で使用したパッドより硬いパッドを使用する。このパッドはFreudenberg CompanyからPedroの名称で入手できる。3.8ないし7.5cm(1.5ないし3インチ)に切断したレイヨン繊維を敷いて作成した不織布のパッドである。次に、アクリル・ブタジエン・ゴムのバインダを繊維上に載せ、バインダを硬化させて所期の粘弾性特性を得る。比較例1で上述したものと同じ研磨条件およびウエーハを使用する。研磨中、黒い碎片は観察されない。研磨によりワイヤ・ボンディング用パッドの周囲からアルミニウム合金を除去した後の、パッドの表面の断面形状を図6に示す。図6は、段差の高さがわずか0.06 $\mu\text{m}$ で、本発明により従来の技術による0.8 $\mu\text{m}$ から0.06 $\mu\text{m}$ へと、1桁以上平坦化が改善されたことを示している。

【0054】比較例3

より硬いペドロを使用した以外、比較例1を反復して行う。研磨中、大量の黒い碎片が観察され、アルミニウム皮膜は著しくスクラッチが発生して、マイクロエレクトロニクス用途としては使用不能となる。研磨後の段差の高さは0.2 $\mu\text{m}$ で、ほとんどに適用分野ではまだ大きすぎる。

【0055】例2を比較例3と比較すると、本発明の有用性がわかる。たとえば、高分子電解質は平坦化を改善するだけでなく、黒い碎片を分散させることにより、より硬いパッドが使用できるようになる。黒い碎片は、研磨により除去されたアルミニウム粒子からなる。これらは表面上に硬質の酸化物を生成し、ウエーハを傷つける。本発明によれば、高分子電解質はこれらの粒子と結合し、これらのスクラッチ生成作用を防止する。事実、例2の方法を第1レベルのメタライゼーションに使用すると、本発明による例2の収率は少なくとも95%であったが、比較例3の方法を第1レベルのメタライゼーションに使用すると、比較例3の収率は激しいスクラッチのため0%であった。

【0056】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0057】(1) 研磨剤粒子を含有し、垂直応力効果を示すことを特徴とする研磨用スラリー。

(2) さらに、上記研磨剤粒子に関連する電荷とは異なるイオン性の電荷を有する高分子電解質を含有し、上記高分子電解質の濃度が上記研磨剤粒子に対して約5ないし約50重量%であることを特徴とする、上記(1)に記載のスラリー。

(3) 上記高分子電解質が、酸性基を有することを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

10 (4) 上記高分子電解質が、塩基性基を有することを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(5) 上記高分子電解質が、高分子両性電解質であることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(6) 上記高分子電解質の分子量が、約500ないし約10,000であることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(7) 上記高分子電解質が、ポリエチレンジアミンであることを特徴とする、上記(6)に記載のスラリー。

20 (8) 上記高分子電解質が、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、およびポリマレイン酸からなるグループから選択されたものであることを特徴とする、上記(6)に記載のスラリー。

(9) 上記研磨剤粒子の一部が、上記高分子電解質を吸収する能力を強化するための前処理が行われていることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(10) 上記研磨剤粒子の一部が、上記高分子電解質を吸収する能力を強化するのに十分な量の酸化剤により前処理が行われていることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

30 (11) 上記酸化剤が硝酸第二鉄であることを特徴とする、上記(10)に記載のスラリー。

(12) さらに、水に不溶性の重合体粒子を含有することを特徴とする、上記(1)に記載のスラリー。

(13) さらに、界面活性剤ミセルを含有することを特徴とする、上記(1)に記載のスラリー。

(14) 上記研磨剤粒子の粒径が約30ないし約200nmであることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

40 (15) 上記研磨剤粒子の粒径が約75ないし約100nmであることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(16) 上記研磨剤粒子が、アルミナ、セリア、シリカ、およびジルコニアからなるグループから選択されたものであることを特徴とする、上記(1)に記載のスラリー。

(17) 水性スラリーであることを特徴とする、上記(1)に記載のスラリー。

50 (18) さらに、複数の原子価を持つ希土類イオンまたはそのコロイド状水酸化物の懸濁液を含有することを特徴とする、上記(1)に記載のスラリー。

(19) 上記研磨剤粒子が、アルミナ、セリア、シリカ、およびジルコニアからなるグループから選択されたものであることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(20) 水性スラリーであることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(21) 非水性スラリーであることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(22) 上記高分子電解質が、研磨用碎片を分散させることができることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(23) 上記高分子電解質の分子量が、約500ないし約10,000であることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(24) 上記高分子電解質が陽イオン性であり、分子量が約1,000ないし約5,000であることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(25) 上記高分子電解質が陽イオン性であり、分子量が約2,000であることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(26) さらに、複数の原子価を持つ希土類イオンまたはそのコロイド状水酸化物の懸濁液を含有することを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(27) 上記高分子電解質分子量が約1,000ないし約5,000であり、陰イオン性であることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(28) 上記濃度が15ないし約25%であることを特徴とする、上記(2)に記載のスラリー。

(29) 研磨剤粒子と、上記研磨剤粒子に関連する電荷とは異なるイオン性の電荷を有する高分子電解質を含有し、上記高分子電解質の濃度が上記研磨剤粒子に対して約5ないし約50重量%であることを特徴とする、研磨用組成物。

(30) 上記粒子を含有するスラリーに上記高分子電解質を添加し、これにより上記研磨剤粒子の一部をその場でコーティングする工程を含む、上記(2)のスラリーを調製する方法。

(31) 上記研磨剤粒子の一部をブレコートした後、ブレコートした研磨剤粒子を、上記研磨剤粒子の残部のスラリーと混合する工程を含む、上記(2)のスラリーを調製する方法。

10

20

30

40

\*

\* (32) 上記研磨剤粒子の一部を、スラリーからの高分子電解質を吸収しやすくするための前処理を行う工程を含む、上記(2)のスラリーを調製する方法。

(33) 表面を研磨する方法において、上記表面上に、研磨剤粒子を含有し、垂直応力効果を示すスラリーを供給し、上記表面を研磨パッドと接触させることによって平坦化することを特徴とする方法。

(34) 上記研磨パッドが、剛性の研磨パッドであることを特徴とする、上記(33)に記載の方法。

(35) 表面を研磨する方法において、上記表面上に、研磨剤粒子と、上記研磨剤粒子に関連する電荷とは異なるイオン性の電荷を有する高分子電解質を含有し、上記高分子電解質の濃度が上記研磨剤粒子に対して約5ないし約50重量%であるスラリーを供給し、上記表面を研磨パッドと接触させることによって平坦化することを特徴とする方法。

(36) 上記研磨パッドが、剛性の研磨パッドであることを特徴とする、上記(35)に記載の方法。

(37) 上記高分子電解質が、さらに研磨用碎片を分散し、これにより上記碎片によるかき傷を減少させることを特徴とする、上記(35)に記載の方法。

(38) 上記表面が、微細電子回路用ウエーハであることを特徴とする、上記(35)に記載の方法。

(39) 上記表面が、鏡またはレンズであることを特徴とする、上記(35)に記載の方法。

【図面の簡単な説明】

【図1】 研磨の状態を示すための、円筒状座標系を示す図である。

【図2】  $\sigma_1$  (X) が回転するディスク間のせん断によって、重合体流体中に発生する、第1の垂直応力差を示す図である。

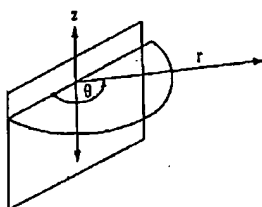
【図3】 ウエーハが研磨中上下が反対になる、本発明によるせん断のためコーティングされた粒子とコーティングされない粒子との相対位置を示す図である。

【図4】 本発明により達成される平坦化を示す図である。

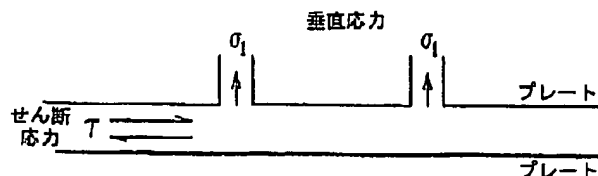
【図5】 本発明によらずに得られた表面の断面形状を示す図である。

【図6】 本発明によって得られた表面の断面形状を示す図である。

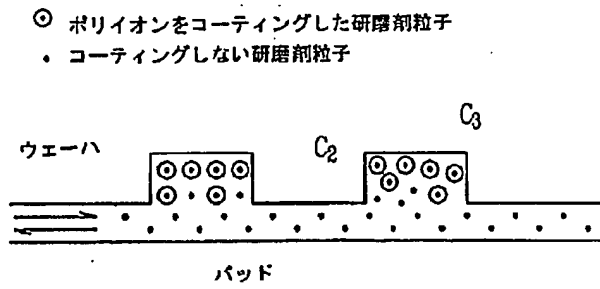
【図1】



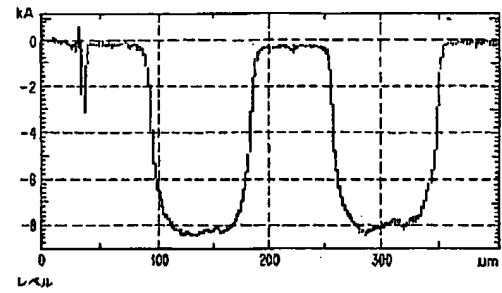
【図2】



【図3】



【図5】



【図4】



【図6】

